

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

EPO4/06938

BEST AVAILABLE COPY



REC'D 13 AUG 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 29 626.3

**Anmeldetag:** 25. Juni 2003

**Anmelder/Inhaber:** ItN-Nanovation GmbH, 66117 Saarbrücken/DE

**Bezeichnung:** Mischmetalloxide und ihre Verwendung in CO<sub>2</sub>-Sensoren

**IPC:** C 01 G 1/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 25. Mai 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
 Der Präsident  
 Im Auftrag

Wallner

Kronenstraße 30  
D-70174 Stuttgart  
Deutschland/Germany  
+49 (0)711 222 976-0  
+49 (0)711 228 11-0  
+49 (0)711 222 976-76  
+49 (0)711 228 11-22  
e-mail: mail@kronenpat.de  
www.kronenpat.de

Anmelderin: INN-Nanovation GmbH  
Untertürkheimer Straße 25

66117 Saarbrücken

Unser Zeichen: P 43 106 DE

25. Juni 2003 TM/nw

### Beschreibung

#### Mischmetalloxide und ihre Verwendung in CO<sub>2</sub>-Sensoren

Die Erfindung betrifft neue Mischmetalloxide sowie deren Herstellung und Verwendung.

CO<sub>2</sub>-Sensoren dienen zum Brand- oder Explosionsschutz, zur Prozessüberwachung in industriellen Anlagen oder werden in Sensorarrays als „Chemische Nasen“ eingesetzt. Weiterhin finden CO<sub>2</sub>-Sensoren zur Messung der Raumluftqualität, von Auto- oder Industrieabgasen oder im Biomonitoringbereich (Gärprozesse, Fäulung, Fermentierung, Atmung etc.) oder in Klimatechnik ein immer breiteres Anwendungsfeld.

Für nicht brennbare, d. h. nicht oxidierbare Gase wie CO<sub>2</sub>, gibt es derzeit zwei verschiedene Meßprinzipien:

Zum einen sind dies optische Methoden mittels NDIR (nicht dispersive Infrarotabsorption). Diese Methode detektiert die CO<sub>2</sub>-Absorptionsbande bei 4,27 µm und zeichnet sich durch eine hohe Empfindlichkeit aus. Sie ist sehr aufwendig, da eine komplizierte Optik in Verbindung mit Präzisi-

onsmechanik (Spektrometer) benötigt wird. Solche Sensoren werden auch in Zukunft keine Verbreitung in Massenmärkten, in denen ein einfacher und kostengünstiger Aufbau wichtig ist, finden.

- 5 Zum anderen handelt es sich um elektrochemische Sensoren, bei denen ein Potentialunterschied zwischen Meß- und gekapselter Referenzelektrode bei der Adsorption von Gasmolekülen detektiert wird. Solche Sensoren sind aufwendig, leiden unter einer langen Ansprechzeit (bis zu 30 Sekunden), einer Querempfindlichkeit auf Luftfeuchte und einem störungsanfälligen Aufbau. Einen Spezialfall solcher elektrochemischer CO<sub>2</sub>-Sensoren findet man auf Basis natriumionenleitender Festelektrolyten mit einer Alkalicarbonat-elektrode. Diese sind als NASICON-Sensoren (Natrium Super-Ionic Conductor) bekannt. Solche Systeme müssen wegen ihrer Feuchtigkeitsempfindlichkeit weitgehend gekapselt sein und haben eine lange Ansprechzeit, sind aber langzeitstabil und empfindlich.

Da beide Verfahren sehr kostenintensiv sind, muß ein anderes Meßprinzip zur CO<sub>2</sub>-Detektion gesucht werden. Geeignet erscheinen vor allem halbleitende Materialien, die in der Lage sind, CO<sub>2</sub>-Moleküle reversibel zu adsorbieren und bei einer Gasadsorption mit einer detektierbaren Widerstandsänderung zu reagieren. Ein solches Verfahren sollte sich bei Applikation des Halbleiters als dünne Schicht auf einem Trägermaterial preisgünstig realisieren lassen.

- 25 Bisher wurde als halbleitendes, gassensitives Material lediglich dotiertes SnO<sub>2</sub> untersucht, [Tamaki, Akiyama, Xu, Chemistry Letters (1990), 1243; Wei, Luo, Liao et al. J. Appl. Phys. (2000), 88, 4818]. Dieses ist jedoch zur selektiven CO<sub>2</sub>-Detektion nicht geeignet, da die Nachweisgrenze zu hoch liegt und die Querempfindlichkeiten zu oxidierbaren Gasen (vor allem zu CO und H<sub>2</sub>) nicht unterdrückt werden können [Delabie, Honore, Lenaerts et al., Sensors and Actuators B, (1997), 44, 446]. Darüber hinaus ist die Homogenität der Dotierung nicht zu gewährleisten, was zu

nicht reproduzierbaren Messergebnissen führt [Kim, Yoon, Park et al., Sensors and Actuators B (2000), 62, 61].

- 5 Nanoskalige Materialien wurden nur in einem Fall zur CO<sub>2</sub>-Detektion untersucht und beschränken sich auf BaTiO<sub>3</sub>, das mit verschiedenen Materialien wie CuO, CaCO<sub>3</sub> oder La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dotiert wurde [DE 4437692 A1 der Fraunhofer-Gesellschaft]. Dieses Material wird aufwendig durch Laserablation oder Kugelmahlen synthetisiert, was große Nachteile mit sich bringt: Neben dem großen Aufwand ist durch Partikelaggregation verfahrensbedingt die effektive Oberfläche des Materials durch Agglomeration der einzelnen Kristallite stark eingeschränkt. Weiterhin sind die Dotierungen nicht homogen verteilt und tendieren dazu, beim Sintern an die Korngrößen zu wandern. Darüber hinaus lassen sich mit den erwähnten Verfahren keine monodispersen Partikel herstellen, was dazu führt, daß größere neben kleineren Partikeln vorliegen, die aufgrund ihrer verschiedenen großen Oberfläche unterschiedlich empfindlich auf CO<sub>2</sub> reagieren.

- 20 Die vorstehend erwähnten Nachteile führen dazu, daß aufgrund der bekannten Herstellungsverfahren und Materialien die Sensitivität und Selektivität von Gassensoren, insbesondere von CO<sub>2</sub>-Sensoren, sehr stark verbesserungsbedürftig sind. Ein Sensor auf Basis bekannter Materialien ist für eine kommerzielle Anwendung ungeeignet.

- 25 Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, neue Materialien zu entwickeln. Diese sollen insbesondere in einer einfachen und kostengünstigen Meßanordnung als Gassensor mit hoher Empfindlichkeit und Spezifität eingesetzt werden.

- 30 Diese Aufgabe wird gelöst durch die Mischmetalloxide sowie deren Mischungen gemäß Anspruch 1. Bevorzugte Ausführungsformen dieser Oxide sind in den abhängigen Ansprüchen 2 bis 18 sowie 21 und 22

- 5 dargestellt. Die Ansprüche 19 und 20 umfassen besondere Anwendungen der erfindungsgemäßen Mischmetalloxide. Anspruch 23 beansprucht einen Sensor, der die erfindungsgemäßen Mischmetalloxide aufweist. Die Ansprüche 24 und 25 schließlich zeigen ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung der beanspruchten Mischmetalloxide bzw. neue erfindungsgemäße Zwischenprodukte. Der Wortlaut sämtlicher Ansprüche wird hiermit durch Bezugnahme zum Inhalt dieser Beschreibung gemacht.

- 10 Zur Offenbarung der Erfindung soll an dieser Stelle ausdrücklich auf die Formulierungen der einzelnen Ansprüche Bezug genommen und verwiesen werden. In diesem Zusammenhang sollen die in den Ansprüchen verwendeten Begriffe wie folgt noch näher erläutert werden.

- 15 Die Numerierung der Gruppen des Periodensystems, die in den Ansprüchen angegeben ist, erfolgt in der IUPAC-Version, bei der die einzelnen Gruppen des Periodensystems einfach durchnummeriert werden.

- 20 Der Begriff „nanoskalig“ soll aussagen, daß sich die mittlere Teilchengröße der Mischmetalloxid-Partikel weit im sub-µm-Bereich befindet. Dabei soll sich diese Teilchengröße auf das einzelne Partikel im nicht-agglomerierten Zustand beziehen. Nanoskalige Partikel lagern sich aufgrund ihrer hohen Oberflächenenergien häufig zusammen und bilden auf diese Weise Agglomerate oder Teilchentrauben, die eine größere Teilchengröße vortäuschen, als das einzelne Teilchen tatsächlich besitzt. Die Größenangaben bei der Erfindung beziehen sich dementsprechend, soweit möglich, auf die mittlere Teilchengröße eines einzelnen Teilchens/Partikels, das in diesem Zusammenhang auch als „Primärteilchen“ bezeichnet werden kann. Wie in Anspruch 3 dargestellt, beträgt die (mittlere) Partikelgröße der erfindungsgemäßen Mischmetalloxide vorzugsweise weniger als 100 nm, insbesondere weniger als 50 nm.

Bei den erfindungsgemäßen Mischmetalloxiden handelt es sich vorzugsweise um halbleitende Materialien, wobei die Eigenschaften von Halbleitern aus dem Stand der Technik bekannt sind. Solche halbleitenden Materialien sind (dotiert oder undotiert) auf vielfältige Weise einsetzbar, insbesondere als Gassensoren, beispielsweise zur Detektion von  $\text{CO}_2$ .

Die Erfindung ist nicht auf die Herstellung der Mischmetalloxide durch die sogenannte Single-Source-Precursorstechnik beschränkt. Bei verschiedenen erfindungsgemäßen Mischmetalloxiden wird es durchaus möglich sein, diese Substanzen aus zwei oder mehreren nebeneinander getrennt vorliegenden Ausgangsverbindungen, wie beispielsweise Alkoxiden, herzustellen. Das Vorliegen einer einzelnen solchen Ausgangsverbindung, beispielsweise eines solchen Alkoxids als Single-Source ist in solchen Fällen nicht zwingend erforderlich.

Es zeigte sich, daß insbesondere zur  $\text{CO}_2$ -Detektion dotierte Mischmetalloxide (Perowskite) sowie Metall-Metalloxid-Komposite mit einer Dotierung geeignet sind. Diese Substanzen können jedoch nicht ohne weiteres hergestellt werden, da etablierte Methoden wie Fällung oder klassische Sol-Gel-Chemie häufig nicht verwendet können. Es mangelt entweder an geeigneten reaktiven Vorstufen, oder man hat es vor allem im Falle der Sol-Gel-Prozesses mit individuellen Precursoren (Alkoxiden) zu tun, die sich durch stark unterschiedliche Reaktivitäten und Hydrolysegeschwindigkeiten auszeichnen. Einfache Metallalkoxide können über metallorganische Synthesen hergestellt werden und sind seit einiger Zeit bekannt. So kann z. B. Bariumisopropanolat durch Kochen von Bariummetall in wasserfreiem Isopropanol unter Inertgasatmosphäre hergestellt werden. Andere Metallalkoholate sind wie die Propylate von Titan oder Zirkon zwar bereits großtechnisch verfügbar. Eine Mischung aus solchen Alkoxiden mit anderen Alkoxiden kann nach Hydrolyse und Aufarbeitung zu einem ungleichmäßigen Gefüge führen, das beispielsweise als  $\text{CO}_2$ -Sensor nicht geeignet ist. Für andere Zusammensetzungen sind

die Vorstufen kommerziell nicht verfügbar. Weiterhin ist für eine optimale Leistungscharakteristik eine homogene Dotierung im vorzugsweise niedrigen Atom-%-Bereich nötig, was durch diese Methoden nicht erreicht werden kann.

Es konnte nun gefunden werden, daß sich insbesondere nanoskalige dotierte Bariumcerate und Bariumstannatverbindungen als  $\text{CO}_2$ -sensitive Materialien eignen, bei denen es jedoch essentiell ist, auf molekularer Ebene maßzuschneidern, was diese Patentschrift zeigt.

Überraschenderweise wurde nun ermittelt, daß insbesondere die für das CVD-Verfahren bekannte Single-Source-Precursorstechnik [R.C. Mehrotra, Chemtracts: Org. Chem, (1990) 2, 338 oder Sing and Mehrotra, Z. Anorg. Allg. Chemie, (1984), 512, 221] dazu geeignet ist, ebenso solche  $\text{CO}_2$ -sensitive Materialien mit hoher Homogenität sowohl einfach als auch kostengünstig herzustellen. Diese Materialien weisen die auf molekularer Ebene erwünschte homogene Dotierung und Vermischung auf, wozu hydrolysierbare komplexe Metallalkoxidverbindungen als molekulare Template verwendet werden. Dieses Single-Source-Verfahren erzielt extrem reine und vorzugsweise im Atom-%-Bereich von 0,01 bis 10 % dotierte Verbindungen, die ausgezeichnete Gassensoreigenschaften, wie in Abbildung 1 dargelegt, besitzen. Darüber hinaus lassen sich sehr kleine und monodisperse Kristallitgrößen und somit große Oberflächen realisieren, was für die Empfindlichkeit eines Sensors sehr wichtig ist.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird das verwendete Alkoxid, das kommerziell nicht erhältlich ist, selbst synthetisiert.

Erfindungsgemäß wurde als  $\text{CO}_2$ -sensitives Material vorzugsweise dotiertes  $\text{BaCeO}_3$  identifiziert. Es gelang hier zum erstenmal die Herstellung eines homogen mit Cu dotierten  $\text{BaCeO}_3$  mit  $\text{CO}_2$ -sensitiven und

selektiven Eigenschaften, was weit über den Stand der Technik hinausgeht.

- Das so erhaltene Material kann über dem Fachmann bekannte Sieb- oder Tampondruckverfahren als Schicht auf einem Sensorsubstrat, z. B. Aluminiumoxid ( $Al_2O_3$ ), abgeschieden oder in kommerzielle Sensorplattformen (z. B. von Heraeus) implementiert werden. Wird dann der (elektrische) Widerstand des nanoskaligen dotierten  $BaCeO_3$  in  $CO_2$ -Atmosphäre in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen, erkennt man in
- Abbildung 1 überraschenderweise bei 600 °C einen sprunghaften Anstieg im Signal des Sensors. Bei einer mikrokristallinen  $BaCeO_3$ -Versprühung mit einer sehr viel geringeren Oberfläche ist ein solcher sprunghafter Anstieg nicht zu erkennen. Dies bedeutet, daß insbesondere ein nanokristallines Material (hier: Teilchengröße 30 nm)  $CO_2$ -sensitive Eigenschaften besitzt

- Ausgangssubstanzen für das Sensormaterial sind Mischmetallalkoxide, die in einem Molekül das Metall-Metall-Verhältnis auf molekularer Ebene (Ba:Ce hier 1:1) des nach Hydrolyse resultierenden Oxids bereits vorgeben haben und durch Sauerstoffbrücken miteinander verknüpft sind.
- Beispiel (Abbildung 2:  $BaSn(OiPr)_8$ ) als Precursor für  $BaSnO_3$ : iPr steht für Isopropyl. Auch kompliziertere Zusammensetzungen wurden realisiert ( $Ba(Ti,Ce)(OR)_8$  für  $Ba(Ti_0.5Ce_0.5)O_3$ ). R steht für Alkyl, vorzugsweise Isopropyl. Exemplarisch kann man die Struktur an einem Precursor für  $BaSnO_3$  in Abbildung 2 erkennen.

- Von großem Vorteil ist, im Precursormolekül die Stöchiometrie und die Struktur der nach der Hydrolyse resultierenden Verbindung vorzugeben. Hierzu verbindet das nach der Hydrolyse der Alkoxide gebildete dreidimensionale Netzwerk der phasenbildenden Elemente alle relevanten Atome (Sauerstoff bzw. Metall) in der richtigen Anordnung chemisch miteinander. Dieses Gerüst liefert das Fundament für die Nanopartikel, die

- bereits bei niedrigen Temperaturen ausgebildet werden. Das nach Aufarbeitung erhaltene  $CO_2$ -sensitive Material ist auf mesoskopischer Ebene homogen dotiert und phasenrein, und besitzt eine nahezu monodisperse Partikelverteilung im nm-Bereich. Das Material kann optional thermisch nachbehandelt, d. h. kristallisiert werden. Die Stoffe fallen entweder bereits bei der Hydrolyse kristallin an oder werden schonend hydrothermal im Hochdruckautoklaven kristallisiert. Gegenüber einer Kalzinierung besitzt die Hydrothermalechnik den Vorteil, eine Partikelagglomeration zu vermeiden und die Oberfläche im reaktiven, d. h. modifizierbaren Zustand zu belassen.

- Das beschriebene Verfahren ist preisgünstig, aufskalierbar und reproduzierbar. Es können verschiedene Metalle gezielt in eine Trägermatrix eindotiert werden, wozu kein anderes in der Literatur bekanntes Verfahren geeignet ist. Der Sensor ist extrem empfindlich, spezifisch (keine Querempfindlichkeit auf Wasser oder CO) und hat eine sehr niedrige Betriebstemperatur, die sich positiv auf die Stabilität und damit die Betriebsdauer auswirkt.

- 20
1. Beispiel für  $BaCeO_3$  mit Kupferdotierung

- 8,506 g  $Ba(O^iBu)_2$  (0,03mol) ( $^iBu$  steht für tert.-Butyl.) werden in absolutem  $PrOH$  (200 ml) ( $Pr$  steht für Isopropyl.) suspendiert, und eine stöchiometrische Menge  $Ce(O^iPr)_4$  (9,827g, 0,03mol) wird langsam unter Rühren unter Schutzgasatmosphäre dazugegeben. Die trübe Mischung wird 6 h bis zum Erhalt einer klaren Lösung gerührt. Zu diesem Zeitpunkt hat sich ein gemischtes Ba-Ce-Alkoxid, genaugenommen  $Ce[(O^iBu)_2(O^iPr)_4]$ , gebildet, das im Gegensatz zu den ursprünglichen Alkoholaten in  $PrOH$  löslich ist. Anschließend kann eine Dotierung mit einer Kupferquelle wie  $CuCl_2$  in Alkohol oder einem Cu-Alkoxid in der gewünschten Stöchiometrie erfolgen. Dazu werden 0,255 g  $CuCl_2$  (5

Mol-%) in 10 ml Isopropanol dazugegeben und für 6 h stark gerührt. Man erhält ein transparentes grünes Sol. Das dotierte Ba-Ce-Alkoxidsol wird mit einer stöchiometrischen Menge einer 1,0 molaren Wasserlösung in Isopropanol unter heftigem Rühren vermengt. Das weiterhin klare Sol wird bei 45 °C Badtemperatur am Rotationsverdampfer eingeeengt. Das eingeengte BaCeO<sub>3</sub>-Sol wird dann gefriergetrocknet oder bei 120 °C im Trockenschrank von Restfeuchte befreit. Nachdem bei 400 °C die organischen Bestandteile in einem Muffelofen pyrolysiert wurden, wird das Material 2 h bei 1.000 °C kristallisiert. Das so erhaltene Material kann über dem Fachmann bekannte Sieb- oder Tampondruckverfahren als Schicht auf einem Sensorsubstrat (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) abgeschieden oder in kommerzielle Sensorplattformen (z. B. von Heraeus) implementiert werden.

15

## 2. Beispiel für BaCeO<sub>3</sub> mit Kupferdotierung

8,506 g Ba(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> (0,03 mol) werden in absolutem PrOH (200 ml) suspendiert, und eine stöchiometrische Menge Ce(O<sup>t</sup>Pr)<sub>4</sub> (9,827 g, 0,03 mol) wird langsam unter Rühren unter Schutzgasatmosphäre dazugegeben. Die trübe Mischung wird 6 h bis zum Erhalt einer klaren Lösung gerührt. Zu diesem Zeitpunkt hat sich ein gemischtes Ba-Ce-Alkoxid, genaunommen BaCe[(O<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>(O<sup>t</sup>Pr)<sub>4</sub>], gebildet, das im Gegensatz zu den ursprünglichen Alkoholaten in PrOH löslich ist. Anschließend kann eine Dotierung mit einer Kupferquelle wie CuCl<sub>2</sub> in Alkohol oder einem Cu-Alkoxid in der gewünschten Stöchiometrie erfolgen. Dazu werden 0,255 g CuCl<sub>2</sub> (5 Mol-%) in 10 ml Isopropanol dazugegeben und für 2 h stark gerührt. Man erhält ein transparentes grünes Sol. Das dotierte Ba-Ce-Alkoxidsol wird mit einer stöchiometrischen Menge einer 1,0 molaren Wasserlösung in Isopropanol unter heftigem Rühren vermengt. Das weiterhin klare Sol wird bei 45 °C Badtemperatur am Rotationsverdampfer eingeeengt. 110 g eines solchen Cu dotierten hydrolysierten BaCeO<sub>3</sub>-Sols

30

(Feststoffgehalt: 10 %) werden 6 h bei 250 °C in einem 250 ml Rührautoklaven mit Tefloninnengefäß bei einem Innendruck von 50 bar autoklaviert. Nach Abkühlen erhält man ein weißes Pulver, das mehrfach mit Alkohol und Wasser gewaschen wird. Röntgendiffraktometrie ergibt 5 phasenreines BaCeO<sub>3</sub> mit geringen Spuren an CuO.

Anstelle von Cu dotiertem BaCeO<sub>3</sub> sind eine Reihe anderer Nanomaterialien als CO<sub>2</sub>-Sensormaterial geeignet.

Diese umfassen anstelle von Ce, Elemente der 4., 7., 13. und 14. Gruppe insbesondere Ce, Ti, Zr, In, Sn, Mn sowie Mischungen aus zwei oder mehr Elementen daraus.

Anstelle von Ba, können Elemente der 1., 2. und 3. Gruppe verwendet werden, insbesondere Li, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, und La sowie Mischungen aus zwei oder mehr Elementen daraus.

15

Die Dotierungen liegen zwischen 0,01 und 20 Atom-%, insbesondere zwischen 0,1 und 10, ganz besonders zwischen 1 und 6 %. Nanoskalig bedeutet, Primärpartikel < 150 nm, ganz besonders < 100 nm, im speziellen < 50 nm.

20

Als Dotierung ist neben Cu geeignet: Elemente der Lanthaniden insbesondere: Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, La, Er, etc., sowie Mischungen aus zwei oder mehr Elementen daraus sowie Elemente der 3., 10., 11., 12 und 13. Gruppe, insbesondere In, Ga, Zn, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Pt, oder Pd sowie Mischungen aus zwei oder mehr Elementen daraus.

25

In einer anderen besonderen Ausführungsform werden, vorzugsweise über die Single-Source-Precursorstechnik, Metall/Metallkompositverbindungen hergestellt. Dazu werden metallorganische Precursoren, wie in den zuvor beschriebenen Beispielen zersetzt, jedoch so, daß nicht nur Metalloxide sondern auch elementare Metalle in einer Metalloxdmatrix entstehen können. Diese ternären Komposite sind als gasensitive, ins-

30

- besondere als CO<sub>2</sub>-sensitive Materialien einsetzbar. Daraus ergibt sich, daß durch die elementaren Metalle zusätzliche Ladungsträger in das System eingebracht werden, was die Leitfähigkeit des halbleitenden Basismaterials so verbessert, daß das gesamte Komposit sehr empfindlich beispielsweise auf CO<sub>2</sub> reagiert. Das Precursormolekül liefert dabei das Templat für eine submikroskopische Vermischung der einzelnen Komponenten.

- 10 Im Fall eines Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Komposits geht man dabei von einem Precursor für CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wie beispielsweise Cu[Al<sub>2</sub>(O<sup>-</sup>Pr)<sub>2</sub>] aus. Das Hydrolysat eines solchen Precursors zersetzt sich thermisch unter reduzierenden Bedingungen zu einem homogenen nanoskaligen Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Komposit. Wird die reduzierende Atmosphäre variiert, entstehen CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. Cu<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Komposite bzw. Gemische aus Cu/Cu<sub>2</sub>O/CuO in einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Matrix.

- 15 Weitere durch die beschriebene oder andere Methoden herstellbare Single-Source-Kompositverbindungen umfassen unter anderem Cu bzw. Cu<sub>2</sub>O oder CuO in einer TiO<sub>2</sub>-Matrix oder Sn, Cu bzw. Cu<sub>2</sub>O oder CuO in einer SnO<sub>2</sub>-Matrix.

- 20 Als weitere Matrixmaterialien sind ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, und Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geeignet.

- 25 Als Metall bzw. gegebenenfalls Metalloxyd in der Matrix sind neben Cu oder Sn Elemente der Lanthaniden insbesondere: Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, La, Er, etc., sowie Mischungen aus zwei oder mehr Elementen daraus, sowie Elemente der 3., 8., 9., 10., 11., 12 und 13. Gruppe, insbesondere In, Ga, Zn, Co, Ni, Ru, Os, Rh, Ir, Cu, Ag, Au, Pt, oder Pd sowie Mischungen aus zwei oder mehr Elementen daraus geeignet.

-----

# Patentansprüche

1. Mischmetalloxid der Formel  $AXO_3$ , wobei
  - A mindestens ein Element ausgewählt aus den Elementen der 1., 2. und 3. Gruppe des Periodensystems ist,
  - X mindestens ein Element ausgewählt aus den Elementen Cer (Ce) und den Elementen der 4., 7., 13. und 14. Gruppe des Periodensystems ist,
  - und Mischungen solcher Mischmetalloxide.
2. Mischmetalloxid nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße des Mischmetalloxids im nanoskaligen Bereich liegt.
3. Mischmetalloxid nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikelgröße des Mischmetalloxids < 100 nm, vorzugsweise < 50 nm, ist.
4. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischmetalloxid dotiert ist.
5. Mischmetalloxid nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß zur Dotierung mindestens ein Element ausgewählt aus den Elementen der 3., 10., 11., 12. und 13. Gruppe des Periodensystems und der Lanthanoide vorhanden ist.
6. Mischmetalloxid nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Dotierelement um Kupfer handelt.
7. Mischmetalloxid nach einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Dotierelementen zwischen 0,01

und 20 Atom-%, vorzugsweise zwischen 0,1 und 1 Atom-%, insbesondere zwischen 1 und 6 Atom-%, beträgt.

8. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß A aus den Elementen der 2. Gruppe des Periodensystems ausgewählt ist, wobei es sich vorzugsweise um Barium (Ba) handelt.
9. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß A Lithium (Li) ist.
10. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß A Lanthan (La) oder Yttrium (Y) ist.
11. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß X Cer (Ce) ist.
12. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß X Titan (Ti) oder Zirkonium (Zr) ist.
13. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß X Mangan (Mn) ist.
14. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß X Indium (In) ist.
15. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß X Zinn (Sn) ist.
16. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, mit der Formel  $\text{BaXO}_3$ , wobei X Cer (Ce) oder Zinn (Sn) ist.

17. Mischmetalloxid nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischmetalloxid dotiert ist, wobei es sich vorzugsweise bei dem Dotierelement um Kupfer handelt.

18. Mischmetalloxid nach einem der vorhergehenden Ansprüche, herstellbar durch die sogenannte Single-Source-Precursorstechnik.
19. Verwendung der Mischmetalloxide nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Detektion von Gasen, vorzugsweise zur Detektion nicht-brennbarer Gase.
20. Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Gas um Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) handelt.
21. Mischmetalloxid nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß es auf ein Substrat aufgebracht und/oder in ein Substrat eingebracht ist.
22. Mischmetalloxid nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Substrat um ein Substrat für Sensoren, insbesondere für Gassensoren, handelt.
23. Sensor, vorzugsweise Sensor für die Detektion von Gasen, dadurch gekennzeichnet, daß er ein Mischmetalloxid nach einem der Ansprüche 1 bis 18 aufweist, vorzugsweise mit einem solchen Mischmetalloxid beschichtet ist.
24. Verfahren zur Herstellung von Mischmetalloxiden nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß mit Hilfe der sogenannten Single-Source-Precursorstechnik ein Mischmetalloxid hergestellt wird, das in der Stöchiometrie und der Struktur auf das herzustellende Mischmetalloxid abgestellt ist, und dieses



Mischmetalloxid, gegebenenfalls nach einem Drosselungsschritt, zu dem Mischmetalloxid hydrolysiert wird.

25. Mischmetallalkoxid als isoliertes Zwischenprodukt im Verfahren nach Anspruch 24.

-----

#### Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue Mischmetalloxide der Formel  $AXO_3$  und Mischungen solcher Mischmetalloxide. Die Partikelgröße der erfindungsgemäßen Substanzen liegt vorzugsweise im nanoskaligen Bereich, d. h. weit im sub- $\mu$ m-Bereich. Die neuen Verbindungen sind insbesondere zur Detektion von Gasen, insbesondere von nicht-brennbaren Gasen wie  $CO_2$  einsetzbar.

-----

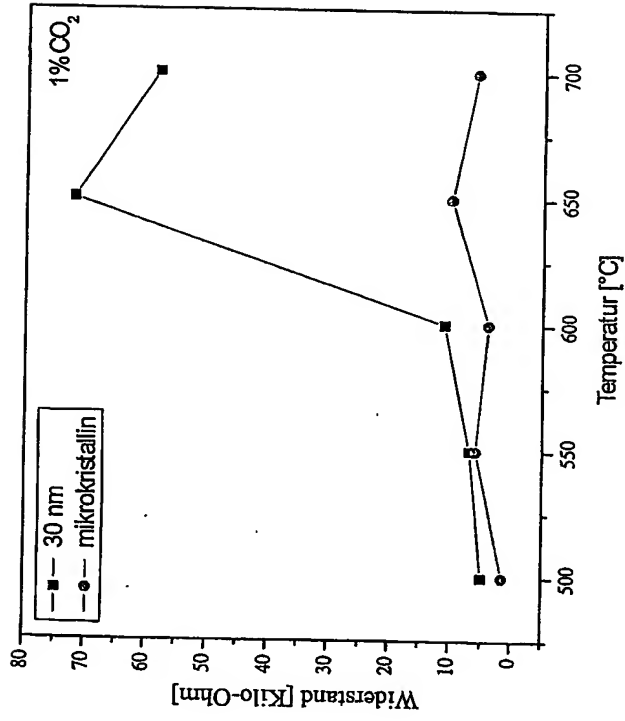


Abbildung 1

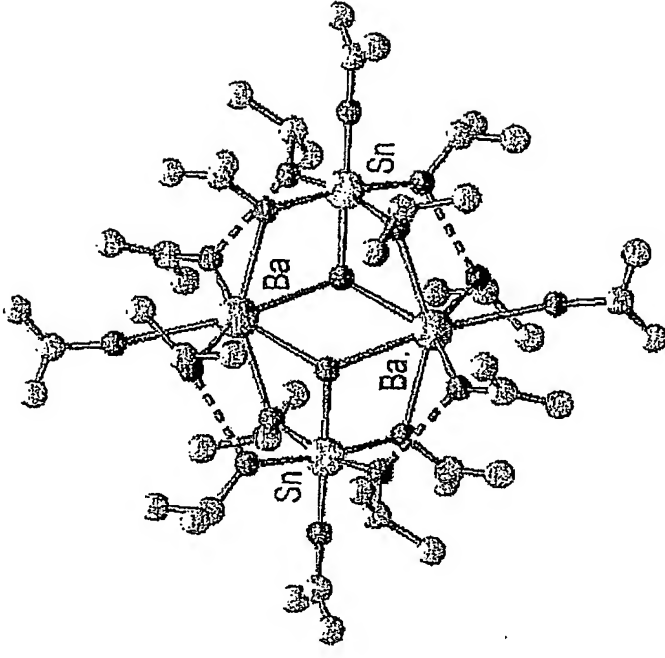


Abbildung 2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**